

PCT/JP 2004/004722

26. 4. 2004.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

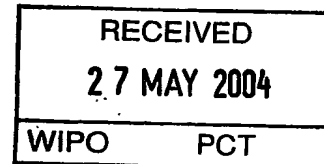
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 7 9 6 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 7 9 6 0]

出 願 人 日 本 電 気 硝 子 株 式 会 社
Applicant(s):

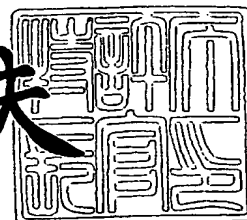


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 7 1 3 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00002

【提出日】 平成15年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09C 11/08

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2丁目 7番 1号 日本電気硝子株式会
社内

 【氏名】 益田 紀彰

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2丁目 7番 1号 日本電気硝子株式会
社内

 【氏名】 大島 洋

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2丁目 7番 1号 日本電気硝子株式会
社内

 【氏名】 渋谷 武宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000232243

 【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社

 【代表者】 森 哲次

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010559

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光性ガラス物品およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス中に発光性物質を含有し、発光性物質の含有量が 0.1～10 質量%であることを特徴とする発光性ガラス物品。

【請求項 2】 ガラス粒が、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラスおよびアルミノホウケイ酸ガラスからなる群より選択される一種または二種以上のガラスからなることを特徴とする請求項 1 に記載の発光性ガラス物品。

【請求項 3】 複数個のガラス粒と発光性物質とを混合し、耐火性容器内に充填した後、加熱処理することによって焼結されることを特徴とする発光性ガラス物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主に舗道や建物の外装材、オブジェ、誘導灯、歩道灯、足元灯に用いられる発光性ガラス物品およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、建築物の多様化にともなって建築材料にガラス物品が多数使用されるようになってきており、特に、最近では光を使って機能性または装飾性（意匠性）を向上させた建築用ガラス物品が使用されるケースが増えている。

【0003】

しかし、舗道や建物の外装材、オブジェ、高輝度を必要としない暗所での誘導灯、歩道の脇を照らす照明（歩道灯）、壁や段差を認識させるために設置される足元灯等は光源として電球や蛍光灯などが不可欠であり、設計の自由度が制約される上に、メンテナンスが必要であった。これらの光源のかわりに、太陽光線等に含まれる紫外線や可視光線を吸収し、そのエネルギーを放出することによって

長時間にわたって発光することができる建築材料、いわゆる発光性ガラス物品が使用されると、メンテナンスの必要がなく、設計の自由度を高めることができ、また、電力を消費しないため省エネルギーの点からも注目されている。

【0004】

発光性ガラス物品には、ある組成を有するガラス自体が紫外線や可視光線を吸収して発光することができる発光性ガラス物品が考え出されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

また、ガラス粉末粒子体にトルエンとキシレンを含有する発光性物質とを混合して焼固した発光性ガラス物品が考え出されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0006】

【特許文献1】

特開 2000-63145号公報

【特許文献2】

特開平 11-293238号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、特許文献1に開示されているガラス自体が発光性を有するガラス物品は、それぞれ決まった色にしか発光できないため、種々の色に発光させるためにはそれに応じた組成を有するガラスを作製しなければならず、製造コストが高くなる。

【0008】

また、特許文献2に例示されている発光性ガラス物品は、発光性物質を20質量%も含有しているため、焼結性が悪く機械強度が低くなりやすい。

【0009】

本発明の目的は、機械強度が高く、安価な発光性ガラス物品を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質を含有し、発光性物質の含有量が0.1～10質量%であることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の発光性ガラス物品の製造方法は、複数個のガラス粒と発光性物質とを混合し、耐火性容器内に充填した後、加熱処理することによって焼結されることを特徴とする。

【0012】**【作用】**

本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質を含有し、発光性物質の含有量が0.1～10質量%であるため、機械強度が高く、安価である。すなわち、発光性物質の種類をかえること、または、着色剤を含有させることによって容易に必要とする色に発光させることができるため安価に製造することが可能となる。発光性物質の含有量が0.1質量%よりも少ないと十分な発光強度を得ることができず、10質量%よりも多いと流動性が低く融着が阻害されて十分な機械強度が得られにくいとともにそれ以上発光強度が向上しにくく、発光性物質は高価であるためコスト面からも好ましくない。

【0013】

上記したガラス粒としては、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラスおよびアルミノホウケイ酸ガラスからなる群より選択される一種または二種以上のガラスからなると好ましい。具体的にはソーダ石灰ガラスとしては質量%でSiO₂ 65～75%、Al₂O₃ 0.5～3%、B₂O₃ 0～7%、MgO 1～4%、CaO 5～10%、Na₂O 12～15%、K₂O 0～3%を含有するガラスであり、ホウケイ酸ガラスとしてはSiO₂ 65～75%、Al₂O₃ 3～7%、B₂O₃ 10～15%、CaO 0～3%、Na₂O 4～8%、K₂O 0～4%を含有するガラスであり、アルミノケイ酸ガラスとしてはSiO₂ 50～65%、Al₂O₃ 15～25%、B₂O₃ 2～5%、MgO 8～15%、CaO 3～7%、SrO 0～7%、BaO 0～4%、Na₂O 0～2%を含有するガラスであり、アルミノホウケイ酸ガラス

としては SiO_2 50～65%、 Al_2O_3 10～20%、 B_2O_3 7～12%、 MgO 0～5%、 CaO 0～7%、 SrO 0～7%、 BaO 0～4%、 Na_2O 0～3%を含有するガラスが好ましい。これらのガラスは、十分な化学耐久性と機械強度を有している。

【0014】

ガラス粒の平均粒径は、0.1～50mm、好ましくは0.3～30mm、さらに好ましくは0.5～10mmである。平均粒径が50mmよりも大きいと、ガラス物品中に大きな泡を包含しやすいため、機械強度が損なわれやすく、0.1よりも小さいと製造コストが嵩むとともに1cm³あたりの泡数が100より多くなりやすい。ガラス粒は、板状、棒状、粒状の形状を有するものが使用可能である。

【0015】

また、ガラス粒の軟化点は、1100℃以下であると好ましい。その理由は、ガラスの軟化点が1100℃よりも高いと、ガラスを成形するためには1200℃より高い温度にする必要があり、そのような温度条件ではガラス物品を成形するための容器が軟化変形しやすく、成形しにくいとともに発光性材料が劣化して発光性が低下しやすいからである。

【0016】

本発明の発光性ガラス物品は、発光性物質がEu、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群より選択された一種または二種以上の希土類金属元素を微量含有する $\text{MA l}_2\text{O}_4$ もしくは $\text{M}_4\text{A l}_4\text{O}_{25}$ （MはCa、SrまたはBa）、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群より選択された一種または二種以上の希土類金属元素、TiおよびMgを微量含有する $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 、Biを微量含有するCaS、Biを微量含有するCaSrS、Cuを微量含有するZnS、およびCuを微量含有するZnCdSからなる群から選択された一種または二種以上の化合物からなると、長時間にわたって発光することができる。

【0017】

これらの発光性物質は、明るいところでは発光性物質そのものの色を有し、暗

いところでは発光色を呈し、これらの色が異なるため、明るさによって異なった外観を有し、意匠的に好ましい。

【0018】

本発明で使用する発光性物質の平均粒度は、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。平均粒度が $0.1 \mu\text{m}$ よりも小さいと粉碎に時間がかかるとともに製造コストが高くなりやすく、 $500 \mu\text{m}$ よりも大きいとガラスの融着を妨げやすい。

【0019】

本発明の発光性ガラス物品は、 1 cm^3 あたりの泡の数が $5 \sim 100$ 個であると泡によって乱反射されて増幅されることで発光強度を高めることができるため好ましい。 1 cm^3 あたりの泡の数が5個よりも少ないと、上記した効果が低く、 100 個よりも多いとガラス物品の表面で光が散乱されて、発光性物質に光が届きにくくなるため、発光強度が高められないとともに、機械強度が損なわれやすい。なお、この泡は、直径 0.01 mm 以上のものを指す。

【0020】

次に、本発明の発光性ガラス物品の作製方法を説明する。

【0021】

まず、平均粒径が $0.1 \sim 50 \text{ mm}$ の複数個のガラス粒と平均粒径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の発光性物質、必要に応じて接着剤および／または着色剤を添加して均一に混合し、内表面にアルミナ粉末および／またはセラミックファイバーシートを形成した耐火性容器内に充填し、 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間加熱処理することによって発光性ガラス物品を作製する。

【0022】

耐火性容器は、 1200°C においても軟化変形しない材質が好ましく、ムライト、コーゼライト、アルミナセラミック等が使用可能である。なお、耐火性容器の内面には、シリカ、アルミナ、ジルコニアを主成分とするセラミックファイバーシートまたは粉末が離型剤として配設もしくは塗布されている。

【0023】

また、加熱処理を、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気で行なうと、発光性物

質が酸化されにくいため、発光強度が損なわれにくいため好ましい。

【0024】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0025】

表1は、本発明の発光性ガラス物品（実施例1～4）と、比較例の発光性ガラス物品（比較例）を示す。

【0026】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
ガラスの軟化点 (°C)		720	740	720	740	720
処理温度 (°C)		850	900	850	900	850
発光性物質の含有量 (質量%)		2.5	2.5	2.5	2.5	20
流動性		○	○	○	○	×
発光色		青緑色	青緑色	橙色	橙色	青緑色
機械強度 (MPa)		25	30	25	30	15
化学耐久性 (mg/cm ²)	耐酸性	0.7	0.5	0.8	0.6	0.7
	耐アルカリ性	1.1	0.9	1.2	0.9	1.3

【0027】

【実施例1】

質量%でSiO₂ 70.0%、Al₂O₃ 2.0%、B₂O₃ 4.0%、MgO 2.0%、CaO 7.0%、Na₂O 14.0%、K₂O 1.0%の組成を有するソーダ石灰ガラスを0.5～2mmに粉碎、分級し平均粒径が0.6mmのガラス粒(A)を作製した。

【0028】

次に、ガラス粒(A) 813gに対して、Sr₄Al₁₄O₂₅にEu²⁺とDy³⁺

を微量含有した発光性物質（ウルトラグロー：NP-2820：平均粒径 $20\mu\text{m}$ 日亜化学工業製）を 21g 、アクリル-アルキレンスチレン系の有機バインダーを 17g 添加し、30分間攪拌した後、耐火性を有するセラミック容器に充填し、窒素雰囲気下において 850°C で3時間加熱処理することによって $196\times 96\times 18\text{mm}$ の発光性ガラス物品を作製した。

【0029】

なお、耐火性を有するセラミック容器は、内寸が $200\times 100\times 150\text{mm}$ のコージェライト製であり、容器の内側面にはアルミナ粉末が塗布されており、シリカ 95 質量%、アルミナ 5 質量%の組成を有するセラミックファイバーシートが容器の底面に載置されている。

【0030】

[実施例 2]

質量%で SiO_2 70.2%、 Al_2O_3 5.4%、 B_2O_3 13.5%、 CaO 0.5%、 Na_2O 6.7%、 K_2O 2.2%の組成を有するホウケイ酸ガラスからなるガラス粒 (B) を 779g 、発光性物質（ウルトラグロー：NP-2820：平均粒径 $20\mu\text{m}$ 日亜化学工業製）を 20g 、アクリル-アルキレンスチレン系の有機バインダーを 16g 用いて、 900°C で加熱処理した以外は実施例 1 と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0031】

[実施例 3]

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ に Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 、 Ti^{4+} および Mg^{2+} を微量含有した発光性物質（ウルトラグロー：NP-2850：平均粒径 $30\mu\text{m}$ 日亜化学工業製）を用いた以外は実施例 1 と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0032】

[実施例 4]

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ に Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 、 Ti^{4+} および Mg^{2+} を微量含有した発光性物質（ウルトラグロー：NP-2850：平均粒径 $30\mu\text{m}$ 日亜化学工業製）を用いた以外は実施例 2 と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0033】

【比較例】

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ に Eu^{2+} と Dy^{3+} を微量含有した発光性物質（ウルトラグロ
ー：NP-2820：平均粒径 $20\mu\text{m}$ 日亜化学工業製）を 203g 用いた以
外は実施例1と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0034】

軟化点はマクロ型示差熱分析計を用いて第四変曲点の値を求めることにより測
定し、流動性は加熱処理後の試料の表面を目視で観察し、滑らかな光沢のある表
面であるものは「○」、ざらざらした光沢のない荒れた表面であるものは「×」
とした。また、発光色は暗所で目視によって判定した。

【0035】

機械強度は試料を $10\times 70\times 8\text{ (mm)}$ の大きさに加工し、三点荷重法によ
り曲げ強度を測定して評価した。

【0036】

化学耐久性は耐酸性および耐アルカリ性を用いて評価した。試料を 25×25
 $\times 5\text{ (mm)}$ の大きさに加工し、試料表面を鏡面研磨し、耐酸性は1%硫酸溶液
中に、耐アルカリ性は1%水酸化ナトリウム溶液中に、それぞれ 90°C で24時
間浸漬した後の試料の質量減少量を測定し、表面積あたりの減少量を算出した。

【0037】

実施例1～4の発光性ガラス物品は、流動性が良好であり、機械強度は 25 MPa
以上と高く、また、化学耐久性は耐酸性が 0.8 mg/cm^2 以下であり、
耐アルカリ性が 1.2 mg/cm^2 以下であった。

【0038】

一方、比較例は、流動性が悪く、機械強度が 15 MPa と低かった。

【0039】

【発明の効果】

以上のように本発明の発光性ガラス物品は、ガラスと発光性物質とを含有し、
発光性物質の含有量が $0.1\sim 10$ 質量%であるため、機械強度が高く、安価に
製造可能である。また、照明を点灯させなくてもそれ自身が発光することによっ
て壁や階段の存在を容易に認識することができ、衝突や転倒等の事故を防止する

ことができる。そのため、舗道や建物の外装材、オブジェ、誘導灯、歩道灯、足元灯等に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 機械強度が高く、安価な発光性ガラス物品を提供することである。

【構成】 本発明の発光性ガラス物品は、複数個のガラス粒と発光性物質とを含有し、発光性物質の含有量が0.1～10質量%であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 7 9 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 2 2 4 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気硝子株式会社